



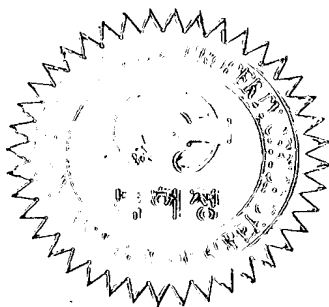
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 1999년 제 42394 호
Application Number

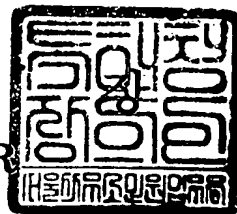
출원년월일 : 1999년 10월 01일
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)



2000 년 05 월 31 일

특 허 청
COMMISSIONER



2000/3/23

【서류명】	출원인정보변경 (경정)신고서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	19991207
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	119980018058
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	919980003346
【변경사항】	
【경정항목】	한글 성명(명칭)
【경정전】	삼성전관 주식회사
【경정후】	삼성에스디아이 주식회사
【변경사항】	
【경정항목】	영문 성명(명칭)
【경정전】	SAMSUNG DISPLAY DEVICE CO., LTD.
【경정후】	SAMSUNG SDI CO., LTD.
【변경사항】	
【경정항목】	인감
【경정전】	
【경정후】	
【취지】	특허법시행규칙 제9조 실용신안법시행규칙 제12조 의장법 시행규칙 제28조 및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하 여 위와 같이 신고합니다.

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0006
【제출일자】	1999. 10. 01
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 극판
【발명의 영문명칭】	A POSITIVE ELECTRODE PLATE FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY
【출원인】	
【명칭】	삼성전관 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-000513-0
【대리인】	
【성명】	이상헌
【대리인코드】	9-1998-000453-2
【포괄위임등록번호】	1999-000525-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권호진
【성명의 영문표기】	KWEON, Ho Jin
【주민등록번호】	640516-1047719
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김기호
【성명의 영문표기】	KIM, Ki Ho
【주민등록번호】	611116-1053112
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

김원호 (인) 대리인

이상현 (인)

【수수료】

【기본출원료】 13 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 4 항 237,000 원

【합계】 266,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 위임장_1통

【요약서】

【요약】

본 발명에서는 리튬 이차 전지의 열적 안정성과 고온 수명 특성을 향상시키기 위하여 양극 활물질인 리튬 복합 금속 산화물에 금속 산화물 분말을 첨가하여 양극 극판을 제조한다. 상기 리튬 복합 금속 산화물로는 Li_xCoO_2 , Li_xCoS_2 , Li_xCoF_2 , Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-y}\text{F}_y$, $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-y}\text{S}_y$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{S}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{P}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{S}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{F}_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기식에 M은 Mg, Al, Cr, Fe, Mn, Sr, La, Ce 중 어느 하나의 금속이고 x, y 및 z는 0보다 크고 1보다 작은 범위의 수이다. 상기 금속 산화물은 Ca, Mg, Sr 또는 Ba의 산화물 또는 이들의 혼합물이며, 분말 형태로 첨가되어 양극 극판에 균일하게 분산되어 있다. 금속 산화물의 첨가량은 양극 활물질에 대하여 0.01~10 중량%인 것이 바람직하다.

【대표도】

도 3

【색인어】

금속 산화물, 열적 안정성, 수명 특성, 리튬 이차 전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 양극 극판 {A POSITIVE ELECTRODE PLATE FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 4 및 비교예 2의 전지 제조용 극판에 대한 DSC 측정 결과를 나타낸 도면.

도 2는 실시예 3에 따라 제조된 코인 타입 반전지에 대한 상온(20℃)과 고온(50℃)에서의 수명 특성을 나타낸 그래프.

도 3은 실시예 3과 4 및 비교예 2에 따라 제조된 코인 타입 반전지에 대한 50℃에서의 고온 수명 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】****<4> 발명의 분야**

<5> 본 발명은 열적 안정성과 고온 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 극판에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 양극 활물질에 소량의 금속 산화물 분말을 혼합시켜 열적 안정성과 고온 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 극판에 관한 것이다.

<6> 종래 기술

<7> 최근 첨단 전자산업의 발달로 전자장비의 소량화 및 경량화가 가능케됨에 따라 휴

대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다.

<8> 리튬 이차 전지의 음극재료로 Li-금속이나 탄소재료가 사용되고 있으며 양극재료로는 칼코게나이드(calcogenide) 화합물이 사용되고 있다. Li-금속을 음극재료로 사용할 경우 수지상결정(dendrite)의 형성으로 인하여 전지단락에 의한 폭발위험성이 있기 때문에 음극재료로서 Li-금속 대신 탄소재료로 대체되어 가고 있다.

<9> 일반적으로 양극 활물질로 사용되는 복합 금속 산화물들은 고상방법에 의하여 합성되고 있다. Matsushita는 금속 산화물의 혼합물을 400~580℃에서 반응시켜 1차적으로 초기 산화물을 형성하고, 600~780℃에서 완전한 결정성 물질을 합성하는 2단계 연속 소결 공정을 이용하여 복합 금속 산화물을 합성하는 방법을 이용하였다. 이처럼 기존의 복합 금속 산화물 전극을 제조하는 방법은 상당히 복잡하고 많은 설비와 공정을 거치는 단점이 있다.

<10> 또한 기존의 복합 금속 산화물 합성법은 합성온도가 비교적 높고 반응물의 입자크기가 크기 때문에 표면적이나 기공크기와 같은 표면 특성, 입자의 형상(morphology) 등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리적 성질은 전지의 전기화학적 특성에 영향을 미치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법의 다변화를 통하여 물리적 성질을 조절하려는 노력이 진행되고 있다. 그러나 종래의 고상방법으로는 형상의 표면 구조 및 형상의 변화를 도모하기 힘들어 표면 변화를 통하여 전지의 전기화학적 특성 향상에 대한 연구가 절실히 요청되고 있다.

- <11> 양극 활물질로서 현재 많이 사용되고 있는 재료로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등의 복합 금속 산화물을 들 수 있다. LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지전압 그리고 우수한 전극특성을 보이며 현재 SONY사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 전극물질이나 가격이 비싸다는 단점이 있다. LiNiO_2 는 상기 언급된 양극 전극물질 중 비교적 값이 싸며 가장 높은 방전용량의 전지특성을 나타내고 있으나 합성하기 어려운 문제점이 있다.
- <12> LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn-계 전극 물질은 합성하기도 쉽고 가격이 저렴하며 전기화학적 방전 특성이 좋고 환경에 대한 오염도 적기 때문에 활물질로의 응용가능성이 높으나 용량이 작다는 단점을 가지고 있다. 특히 LiMn_2O_4 는 전지시스템의 안정성이 우수하여 전기 자동차, EV의 전력원과 같은 차세대 대형 이차전지의 가장 유망한 양극 활물질 재료로서 부각되고 있으나, 다른 활물질에 비해 방전 용량이 작고, 고율 충·방전시 방전 용량이 급격히 감소된다.
- <13> 또한 Mn-계 활물질은 고온에서 전기화학적 충·방전과 관계없이 망간 이온이 자발적으로 내부구조로부터 전해액으로 분리되어 녹아나오는 문제점도 있다. 상기 망간 이온은 LiPF_6 와 같은 전해염이 전해액 및 극판에 존재하는 물과 반응하여 생성되는 HF 등과 같은 산물질에 의하여 용출된다. 용출된 망간 이온은 전지의 용량과 수명이 감소하는 등 전지 성능을 저하시키는 요인으로 작용한다.
- <14> 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 리튬의 당량을 1보다 크게 하여 합성하거나 최근에는 스피넬(spinel) 구조의 산소의 일부를 불소로 치환하여 고온 수명 특성을 향상시키는 방법이 알려져 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <15> 본 발명의 목적은 열적 안전성과 고온 수명 특성을 향상시키는 리튬 이차 전지용 양극 극판을 제공하기 위한 것이다.
- <16> 본 발명의 다른 목적은 망간이온을 용출시키는 산물질과 반응하여 전지의 내압을 기체를 생성시키지 않음으로써 전지의 고온 수명특성과 안전성을 향상시킨 리튬 이차 전지용 양극 극판을 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <17> 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 리튬 복합 금속 산화물에 금속 산화물 분말을 첨가하여 양극 극판을 제조한다.
- <18> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- <19> 본 발명에서는 리튬 이차 전지의 열적 안정성과 고온 수명 특성을 향상시키기 위하여 양극 활물질인 리튬 복합 금속 산화물에 금속 산화물 분말을 첨가하여 양극 극판을 제조한다.
- <20> 상기 양극 활물질로 사용되는 리튬 복합 금속 산화물로는 Li_xCoO_2 , Li_xCoS_2 , Li_xCoF_2 , Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-y}\text{F}_y$, $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-y}\text{S}_y$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyS}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyF}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyP}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{S}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{F}_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기식에서 M은 Mg, Al, Cr, Fe, Mn, Sr, La, Ce 중 어느 하나의 금속이고 x, y 및 z는 0보다 크고 1보다 작은 범위의 수이다.
- <21> 상기 금속 산화물로는 Ca, Mg, Sr, Ba 또는 이들의 혼합물의 산화물이 사용될 수

있으며, 분말 형태로 첨가되어 양극 극판에 균일하게 분산되어 있다. 금속 산화물의 첨가량은 양극 활물질에 대하여 0.01~10 중량%인 것이 바람직하다. 금속 산화물의 첨가량이 0.01 중량% 미만인 경우에는 첨가 효과가 미미하고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 부반응의 진행으로 전지 성능을 저하시키는 문제점이 있다.

<22> 상기 금속 산화물중 하나인 CaO, MgO, SrO 또는 BaO는 HF와 반응하여 각각 CaF_2 , MgF_2 , SrF_2 또는 BaF_2 등의 플루오라이드 화합물을 생성시킨다. 이러한 플루오라이드 화합물들은 고체 상태의 화합물이기 때문에 전지의 내압을 상승시키지 않는다. 또한 CaF_2 는 전기 전도도가 우수하여 전극 물질로도 사용되고 있는 물질이므로 전지 성능을 향상시키는 역할을 한다.

<23> 본 발명의 리튬 이차 전지용 극판은 다음과 같은 단계로 제조된다. 본 발명의 리튬 복합 금속 산화물에 Ca, Mg, Sr, Ba 또는 이들의 혼합물의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물을 첨가한 다음 바인더와 도전제를 첨가한 혼합물을 용매에 용해시켜 슬러리를 제조한다. 제조된 슬러리를 Al-foil 위에 부은 다음 닥터 블레이드를 이용하여 얇은 극판으로 제조하고, 건조후 압연하여 극판을 제조한다.

<24> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<25> 실시예 및 비교예

<26> 실시예 1

<27> 94 중량부의 LiCoO_2 분말 (Nippon Chemical사의 C-10)에 바인더로서 3 중량부의 폴

리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 3 중량부의 도전제(Super P)를 혼합시킨 극판 성분에 0.1 중량%의 CaO 분말(-325mesh)을 첨가하였다. 상기 혼합물을 N-메틸 피롤리돈(NMP) 용매에 넣어 극판 제조용 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 Al-foil 위에 부은 후 닥터 블레이드를 이용하여 얇은 극판으로 제조하였다. 상기 극판을 120℃ 오븐에서 3시간 건조한 후 압연하여 전지 제조용 극판을 제작하였다. 이 극판과 리튬 금속을 대극으로 하고 비수 전해액으로 1M의 LiPF_6 와 에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트(EC/DMC)(1/1)를 포함하는 코인(coin) 타입의 반전지(half cell)를 구성하였다.

<28> 실시예 2

<29> CaO 분말을 0.5 중량%의 양으로 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반전지를 제조하였다.

<30> 실시예 3

<31> 양극 활물질로서 LiMn_2O_4 분말 (Nikki 사의 LM4)을 사용하고 CaO 분말을 1.0 중량%의 양으로 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반전지를 제조하였다

<32> 실시예 4

<33> 양극 활물질로서 LiMn_2O_4 분말 (Nikki 사의 LM4)을 사용하고 CaO 분말을 0.5 중량%의 양으로 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반전지를 제조하였다

<34> 실시예 5

<35> 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ 분말 (Honjo사 제품)을 사용한 것을 제외하

고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반전지를 제조하였다.

<36> 실시예 6

<37> 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ 분말 (Honjo 사 제품)을 사용하고 CaO 분말을 0.5 중량%의 양으로 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반전지를 제조하였다.

<38> 비교예 1

<39> 금속 산화물인 CaO를 첨가하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반전지를 제조하였다.

<40> 비교예 2

<41> 금속 산화물인 CaO를 첨가하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반전지를 제조하였다.

<42> 비교예 3

<43> 금속 산화물인 CaO를 첨가하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 반전지를 제조하였다.

<44> 극판의 열적 안정성 평가

<45> 실시예 4와 비교예 2의 전지 제조용 극판을 4.3V에서 충전시킨 다음 동일한 양의 EC/DMC 전해액에 함침시켜 DSC를 이용하여 열적 안정성을 평가하였다. 이 결과를 도 1에 나타내었다. 실시예 4의 극판의 경우 2단계 반응이 진행되었음을 확인할 수 있는데 먼저 극판에 존재하는 CaO와 전해액의 반응에 의하여 흡열 피크가 나타나고, 연이어서 CaO와 반응에 참여하지 못한 잔류하고 있는 전해액과 충전된 양극 활물질인 LiMn_2O_4 과의

반응에 의한 발열 피크를 보였다. 이에 비하여 비교예 2의 극판의 경우에는 충전된 양극으로부터 발생하는 O_2 와 전해액과의 반응에 의하여 $250^\circ C$ 부근에서 발열 피크만이 관찰되었다.

<46> 전지의 수명특성 조사

<47> 상기 실시예 4의 코인 타입의 반전지에 대하여 $4.3 \sim 3.0V$ 의 범위에서 $0.1C$, $0.2C$, $0.5C$ 및 $1C$ 으로 전류량을 변화시키면서 상온($20^\circ C$) 및 고온($50^\circ C$)에서 100회 충·방전을 실시하여 방전용량을 측정하여 도 2에 나타내었다.

<48> 고온 수명특성 조사

<49> 상기 실시예 3과 4 및 비교예 2의 코인 타입의 반전지에 대하여 $4.3 \sim 3.0V$ 의 범위에서 $0.1C$, $0.2C$, $0.5C$ 및 $1C$ 으로 전류량을 변화시키면서 $50^\circ C$ 에서 100회 충·방전을 실시하여 방전용량을 측정하여 도 3에 나타내었다.

【발명의 효과】

<50> 본 발명에 따라 제조된 리튬 복합 금속 산화물에 금속 산화물 분말을 첨가하여 제조된 양극 극판은 열적안정성이 우수하다. 상기 양극 극판을 적용한 리튬 이차 전지는 수명 특성과 전지의 안정성이 향상된다. 특히 Mn-계 양극 활물질에 금속 산화물 분말이 첨가된 극판을 리튬 이차 전지에 적용할 경우 우수한 고온 수명 특성을 보인다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

양극 활물질인 리튬 복합 금속 산화물에 금속 산화물 분말을 첨가하여 제조된 리튬 이차 전지용 양극 극판.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 리튬 복합 금속 산화물은 Li_xCoO_2 , Li_xCoS_2 , Li_xCoF_2 , Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-y}\text{F}_y$, $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-y}\text{S}_y$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{S}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{P}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{S}_2$, 및 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{F}_2$ (상기식에서 M은 Mg, Al, Cr, Fe, Mn, Sr, La, 및 Ce 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속이고 x, y 및 z는 0보다 크고 1보다 작은 범위의 수임)로 이루어진 군으로부터 선택된 리튬 이차 전지용 양극 극판.

【청구항 3】

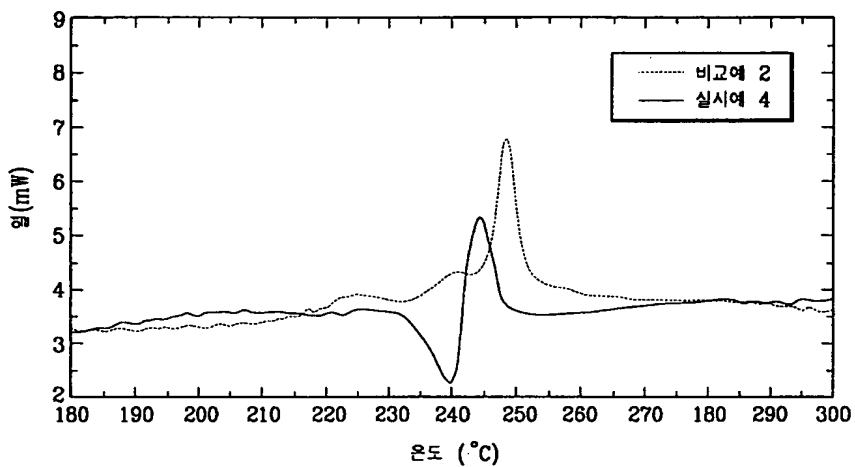
제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 분말은 Ca, Mg, Sr, Ba 및 이들의 혼합물의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 리튬 이차 전지용 양극 극판.

【청구항 4】

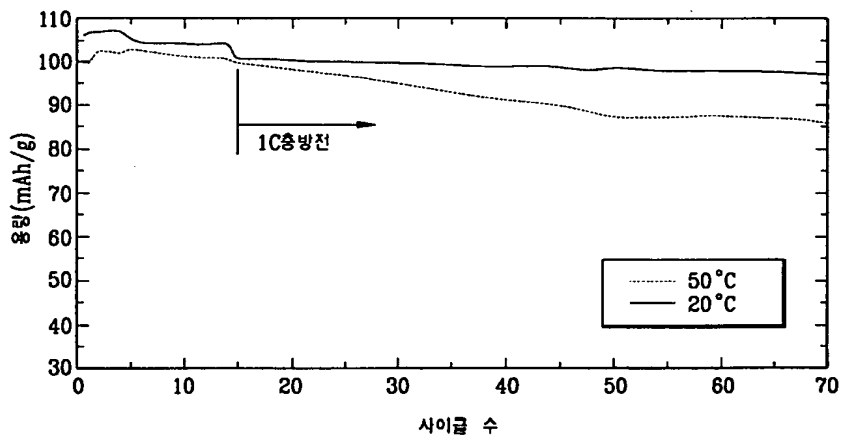
제3항에 있어서, 상기 금속 산화물 분말의 첨가량은 양극 활물질에 대하여 0.01~10 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 극판.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

